



優先権主張

国名 ドイツ連邦共和国
番号 P 23 63 886.0
日付 1973年12月21日

⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

(2,000円)

特 許 願 (特記号なし)

昭和49年12月18日

特許庁長官 殿

1. 発明の名称

レン/カテキシヨク/サイスイチンボウホウ
連続的触媒水添方法

2. 発明者

住所 ドイツ連邦共和国 4041 ノルフ
サント アンドレアス-ストラッセ 16番地

氏名 フリードリッヒ・ジュー・ツツケル (ほか1名)

3. 特許出願人

住所 ドイツ連邦共和国 5038 ローデンキルヘン
オーベルブツシュベーク 227番地

氏名 ハンス・ハインリッヒ・アウエル

氏名 ドイツ連邦共和国 (ほか1名)

4. 代理人 〒541

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内
電話 大阪 (06) 262-5521

氏名 井理士 (6214) 青山 葆 (ほか1名)

⑪特開昭 50-96471

⑬公開日 昭50.(1975) 7.31

⑭特願昭 49-146278

⑯出願日 昭49.(1974) 12.18

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6575 4A
6956 43
6525 46

⑫日本分類

13C32
16 A01
18 C3

⑮ Int.Cl?

B01J 8/10
C07B 1/00
C10G 13/00

明 細 書

1. 発明の名称

連続的触媒水添方法

2. 特許請求の範囲

1. 流動性の水添可能な被水添物質(触媒および/または分散媒を伴つていてもよい)を水素ガスと共に触媒の存在下、所望により高温高压下で連続処理するに際し、該混合物が相互に小さな間隙をもつて駆動する環状かつ同軸的に連続した歯状突起の列により急激かつ連続的に圧縮および膨張させられる実質上軸対称構造の反応領域を内部から外部に向つて連続的に通過させることを特徴とする水添方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は液体またはペースト状の水添可能な物質を流動状態で水添するに当り、所望により高温加圧下で連続的に触媒水添する方法に関する。

水添の化学および技術自体に関しては数年前からよく知られている。水添反応を相当程度まで特異的に促進させる物質が存在することおよび膨

大な種類の触媒および触媒系が知られている。

公知の水添方法と水添触媒の欠点は、最も有効な触媒を使用するのは通常最も高価となる点である。この良い例の一つは、いわゆる水添金属である。白金を用いた水添は通常他の触媒を用いた場合に比べて相当速くあるいは低温で進行するにもかかわらず、実際には低活性、低価格の触媒がその水添活性と価格とを比較した上で用いられている。

所定の触媒また触媒系で水添効率を高める方法を見出す点に問題が存在していた。換言すればその問題は所定の水添効率を維持しながら低活性触媒または触媒系で運転を可能とする方法を見出すことにある。

現在、触媒水添反応の速度は被水添物質、水素および触媒あるいは又被水添物質もしくは水素ガス等の稀釈剤から成る混合物を、急速かつ連続的に高い剪断力を伴つた強い圧縮および放圧処理に付することにより、かなり改良することができることが判明するに至っている。

本発明の目的は、流動性の水添可能な物質を高圧下においても連続的に触媒水添するための方法である。本方法は溶剤および/または分散媒を伴った被水添物質を水素ガスと共に実質上軸対称の反応領域を内部から外部に向つて連続的に通過させ処理する点に特徴を有する。その反応領域では反応混合物は自体公知の水添触媒の存在下に剪断力で処理され、相互に小さな間隙をもつて駆動する環状かつ同軸的に相互に連結した歯状突起の列を用いて急激かつ連続的に圧縮され膨張させられる。

本方法は、均一系、不均一系いずれの触媒水添反応をも連続的に遂行するのに適している。本方法は特に不均一触媒水添工程を遂行するのに重要である。

不均一系の触媒水添反応を遂行するに当つて特に困難な点の一つは、固体で存在する触媒が連続操作中にその活性を急速に喪失することである。これは主として樹脂状生成物の表面附着に起因する。この現象は技術用語で「ガミング・アップ」

力水添に利用することができる。従つてここでは外部圧を用いなくとも圧力水添を生ずることが可能である。高圧と低圧帯域が連続的に生ずることによつて、触媒上には水添されるべき物質のみならず水素も吸着され、続いて触媒上から反応物の脱着が起る。

分離した歯状突起の列のデザインは、環状かつ同軸で連結し反応物質が通過し得るような破断状リングでありさえすれば、それ自体特に限定的ではない。分離した歯状突起の列の代りに例えば連続した穿孔リングであつてもよい。

本発明方法は、流体状で導入されるものであればいかなる所望物質の触媒水添に対しても好適である。使用される物質が反応温度で液体である場合或は溶媒または分散媒中に導入される場合にも本方法に従う。不活性物質は水添操作に関連して溶剤または分散媒として考えるべきである。(水は多くの反応に好適であるし、同時に媒体用の炭化水素も適当である。これは使用する水添反応の性質に依存する)しかしながら溶剤または分散媒

として知られている。不均一系触媒および触媒系におけるこの劣化作用は本発明方法によつて避けられる。圧縮と放圧とが即座に続いて生ずるため形成された高分子量の不純物は固体触媒から剥ぎとられる。したがつて表面はきれいで高い活性を維持できる。

しかしながら、本発明によつて成就される特有の効果は、反対に動く同軸歯状突起の列を通して反応混合物を導入または処理するに際し、系が急速かつ連続的に非常に高い圧と比較的低い圧とに曝されることである。本発明方法によれば触媒水添反応系において、それ自体この様な圧力のために設計されていない装置中で、局部的に非常に高い圧力を生むことが可能である。超高圧帯域—ウエーブ・ピーク—と低圧帯域—ウエーブ・トロ—は波形を示して環状径路に伝達される。本方法を遂行するために用いられる装置のハウジングのまわりに生ずる負荷圧は圧縮において到達する最大圧力とは一致せず非常に低い値である。それにもかかわらず到達する非常に高い圧力は系中で圧

はその反応条件下でそれ自体水添を経験したものかしばしば適当である。公知の炭素の水添におけるスンプ相(sump phase)はこの例である。結局使用されるそれ自体固体の物質はそれ自体水添され得る油ですり碎かれる。

實際上使用し得る物質は、炭素や油の水添等特殊なものから食用油脂の水添に到るまで広がっている。炭素や油の技術的な水添に関連して、本発明方法はスンプ相の水添のみならずそれ自体すでに完全に液化されている物質の水添にも適当である。

使用される反応温度と圧力は遂行される水添の性質によつてきめられる。使用される物質によつては温度は約0~500℃の範囲であつてよい。鉱物油工業における典型的な物質の水添反応を遂行するには、温度は約200~450℃の間である。食用油脂の水添は低温、例えば約100~200℃の間で行われる。

反応圧力は常圧から100気圧、精々500気圧程度までである。これもまた反応系即ち使用さ

れる物質と触媒とに依存する。水添に必要な圧力は従来の方法による同じ反応系の水添に関する圧よりも低い。食用油脂の水添に関しては通常、常圧から稍々20気圧の間である。

本発明方法は、内部で回転する円錐台状の回転子—その回転子の表面は段階的に変化する直径の歯状回転リングが設置され、そのリングは回転子と向き合ったハウジングの内壁上のリングと相互に噛み合うように設置されている—を有するハウジングからなる装置を用いてうまく遂行される。このような装置はそれ自体公知である。即ち一般に円心または回転装置と呼ばれている。リングの数は凡そ3ないし5で回転子上およびそれと向き合った内壁とに設けられている。個々のリングは約50ないし1500の歯状突起があり、連続リングの場合には約50ないし1500の孔を有している。

回転子の回転速度は装置を通して移動する物質の圧縮および膨張のみならず単純な置換を生ずるに十分な速度であるべきである。回転速度は空回

現象を生ずる範囲が有利である。通常、約500～7000 rpmである。

水添触媒は導入される物質と予じめ配合しておいてもよく別々に供給してもよい。また反応領域を通して物質と共に運ばれるよう独立した供給孔を通して反応領域に導入してもよい。即ち、最も簡単な場合は、物質を触媒の溶剤または分散媒として用いることである。

しかしながら本発明の今一つの特徴は水添に使用される装置の内部がそれ自体、少くとも一部が触媒系として開発されていることである。本発明に係るこの構造は歯状突起の列または個々の歯状突起の表面が少くとも部分的に水添反応の触媒作用を有する固体でできていて点である。この点を顧慮して全ての歯状突起を同じ触媒活性体で作ることもできる。しかしながら全ての歯状突起が同じ触媒活性体で覆われる必要もあるいは作られる必要もない。異なったタイプの触媒活性体を用いることも可能である。個々の歯状突起は一つの触媒活性体で覆われてもよくまた作られてもよく、他

の歯状突起は別の触媒活性体で覆われるかまたは作られてもよい。

常套の固定的に配列された触媒と比較して本発明の構造は前述のごとく異質の触媒に関し、前に一般的に述べたとき利益がある。表面上での有害な作用がない。

反応領域へ触媒を導入する二つの方法（外部からの導入と同時に発生する吸引；触媒活性体からなる歯状突起の列）はもし必要ならば同時に連結させてもよい。したがって少くとも部分的にまたは表面が触媒活性体からなる歯状突起の列を用いる時においても他の触媒（異質または同質をとわず）他の触媒を水添されるべき物質と同時に反応領域を通して導入してもよい。

処理されるべき物質、触媒および水素含有ガスを供給するに際し、供給物を厳密に軸方向に供給することは必要ではないが便利である。反応混合物の移動は実際に内部から外部に向つて生ずるが反応物を軸方向に供給することは本質的なことでなく、反応物は反応領域で内部から外部に向つて

連带的に移動することが確認される。回転子に面したハウジング壁を通る—またはそれ以上の供給パイプにより非軸的な供給が可能となる。

生成物の所望の水添率に依つては、反応領域から取り出される混合物の一部を循環的に反応領域に戻してもよい。この工程によつて本発明方法を遂行するために使用される装置中に反応混合物が滞留する時間を相当長くすることができる。

本発明方法によれば相当数の触媒を使用することができる。個々のケースでどのような触媒を使用するかは実施される水添反応によつてきまる。すなわち個々の反応に用いられる常套の触媒で反応を実施することが可能である。できれば、ハロゲン化水素の存在下でのモリブデンやタングステンの酸化物ないし硫化物は炭素の水添に特に有用である。酸化鉄を有効成分として含む酸化鉄組成物、更にはマグネシウム、カルシウム、チタン、マンガン、けい素、アルミニウム、同じくアルカリ金属のとき他の金属酸化物も考えられる。銻酸錫も用いられる。ニッケル、鉄、コバルトおよ

び特にクロム、タングステンおよびモリブデンは一般に適當である。

前述の触媒の殆んどは一般に再生は不要である。そのスラッシュは他の有用成分を分離する別の分離装置を用いて水添生成物から分離し、廃棄する。しかし、高価な触媒は水添生成物から公知の方法で分離し再使用する。特に触媒が比較的低い粘度の液相中で用いられる場合はそうである。触媒活性表面を有する歯状突起または歯状突起の列の製造のために用いることのできる触媒としては、いわゆる水添金属、即ち白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウムおよびそれらの合金が考えられる。これらの触媒は単純な方法、例えば蒸着（ワイヤー・エクスプロージョン等）、電気的にあるいはブレーチングによつてつけられる。しかしながら固定触媒として用いられ、かつ十分な機械的強度を有する全ての触媒もまた適當である。既述の酸化物、硫化物および混合触媒もまた適當である。実際の触媒は比較的強い圧力に耐える保持材中に存在してもよくま

た例えばスチール製の保持材と共に個々の歯状突起または全ての歯状突起を形成してもよい。

反応領域から取り出される物質の循環をさらに発展させた方法は本工程に返還される物質と生産物として取り出される物質を区別するために、取出した物質を化学的・物理的性質の異つた物質に分離する手段をとることである。

例えば、公知の方法で揮発性の異つた成分に分離することができる。この方法で、所定の沸点または沸点範囲の生成物は常に取り出し、高沸点物質は工程中に連続的に返還する。

一般に水素含有ガスの供給は水素自体かまたは反応に不活性で水添に悪影響のない窒素ガスのときガスとの混合ガスによつて行い。水添反応に際しては蒸気または他のガスが反応に関して不活性なガスとして存在していてもよい。そのガスは他の化学反応において不活性であつてもそのまま受け入れてはならない。

以下本発明の技術的範囲に包含される具体的な態様を例示する。

1. 本発明は相互に小さな間隙をもつて駆動する環状かつ同軸的に連結した歯状突起の列を用いて反応混合物が急激かつ連続的に圧縮され、膨張せられる實質上軸対称構造の反応領域を内部から外部に向つて連続的に通過する流動性の水添可能な被水添物質（溶媒および／または分散媒を伴つてもよい）を水素ガスと共に触媒の存在下、所望により高温高圧下で連続的に処理することを特徴とする水添方法。

2. 反応領域から取り出される混合物の一部を循環して反応領域に戻すことを特徴とする1.記載の方法。

3. 水添触媒を被処理物質と予め混合するかまたは連続的かつ別個に反応領域に供給し処理する1.または2.に記載の方法。

4. 表面の少くとも一部が個体の水添反応触媒からなる歯状突起の列を使用する1.から3.に記載の方法。

5. 同軸的に連結した歯状突起の列が、回転する円錐台状の回転子を内蔵するハウジング—そのハ

ウジングは回転子の表面が同軸、環状の漸次変化する直径の歯状突起の列を備え、その歯状突起の列は回転子に面したハウジング内部の壁上の歯状突起の列と相互に噛みあつた構造をとつてい—を装備する装置の構成因子であることを特徴とする1.から4.に記載の方法。

6. 水素が水素含有ガスとして用いられ、所望により不活性ガスで希釈されていてもよい1.から5.に記載の方法。

特許出願人 ハンス・ハインリッヒ・アウエル

(ほか1名)

代理人 弁理士 青山 保 (ほか1名)

5. 添附 類の目録

- | | |
|------------------|-----|
| (1) 明 細 | 1 通 |
| (2) 委 任 状 (訳文付) | 1 通 |
| (3) 願 書 副 本 | 1 通 |
| (4) 優先権証明書 (訳文付) | 1 通 |

6. 前記以外の特許出願人および代理人

(1) 特許出願人

住所 ドイツ連邦共和国 4041 ノルフ
サンクト アンドレアス-ストラーセ 16番地

氏名 フリードリッヒ・ジエー・ツツケル

国籍 ドイツ連邦共和国

(2) 代 理 人

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内

氏名 弁理士(7821) 皆 崎 英 士